

<Publication No. JP-A No.50-61469>

Abstract

The object of the present invention is to provide, easily and at low-costs, a manufacturing method of a metallic deposition-polypropylene molding wherein a polypropylene molding surface is treated with a metallic deposition of strong adhesion.

The present invention achieves the above-mentioned object and is characterized in blending, as a main component, a 1 to 40 weight part(s) crystalline maleic polypropylene of 0.1 to 10 % maleic ratio and a 99 to 60 weight parts of crystalline polypropylene so as to have a 0.01 to 1 weight % unit density of maleic acid, and in vacuum depositing a metal to the molded polypropylene molding surface.



特 許 願

(2,000円)

昭和48年10月3日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発 明 の 名 称 **金属蒸着ポリプロピレン成形物の製造方法**
2. 発 明 者 **三井物産株式会社 物産研究所内**
住 所 **東京都目黒区東町1番地**
氏 名 **三井 英 雄 (ほか2名)**
3. 特 許 出 願 人 **三井物産株式会社**
住 所 **東京都千代田区丸の内二丁目5番3号**
氏 名 **三井 英 雄 代表者 尾 川 次**
4. 代 理 人 **〒103**
住 所 **東京都中央区日本橋茅町1丁目3番地**
氏 名 **共同ビル 電話(669) 2837 (6660) 弁理士 谷山祥三 (ほか1名)**
5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通	方 式 ①
(2) 図 面	1 通	等 査 ②
(3) 願書副本	1 通	
(4) 委任状	1 通	

明 細 書

1 発明の名称

金属蒸着ポリプロピレン成形物の製造方法

2 特許請求の範囲

マレイン酸単位濃度が0.01～1重量%の配合比となるように、マレイン化率0.1～10%の結晶性マレイン化ポリプロピレン1～40重量部と結晶性ポリプロピレン99～60重量部とを主成分として配合し、成形したポリプロピレン成形物の表面に、真空下に金属を蒸着させることを特徴とする金属蒸着ポリプロピレン成形物の製造方法。

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-61469

⑬公開日 昭50.(1975) 5.27

⑫特願昭 48-111210

⑭出願日 昭48.(1973) 10. 2

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 6767 42

7199 47 7016 48

6769 42

⑮日本分類

25(5)K34

12 A25

13(7)D61

25(1)C111.82

⑯Int.Cl²

C23C 13/02

C08L 23/12//

(C08L 23/12

C08L 23/14)

3 発明の詳細な説明

本発明は、蒸着された金属の接着性が良好である金属蒸着ポリプロピレン成形物の製造方法に関する。

従来、ポリプロピレン成形品等に対して金属を蒸着することにより、金銀糸等の装飾糸、包装用の装飾フィルム、断熱材、コンデンサー、写真機用フラッシュライトの反射板等が製造されている。

ポリプロピレンは化学的に著しく不活性であるために、その成形物の表面は蒸着された金属の受容性に乏しく、このために金属蒸着が困難であり、仮りに金属蒸着することができた場合においても、屈曲や摩擦によって容易に剝離してしまう欠点があった。

従来、ポリプロピレン成形物表面に良好な金属蒸着をおこなうために、下記のごとき処理をおこなうことが提案されている。

(1) ポリプロピレン成形品の表面をコロナ放電処理、紫外線照射処理、火炎処理、重クロム酸

処理：硫酸・過硫酸等の酸化剤による処理等で活性化する方法。

け 上記の如く表面処理したポリプロピレン成形物表面に、金属との親和性の良好な物質すなわち、金属の受容性の優れた物質、たとえばポリエステル樹脂；ポリアミド樹脂；ポリウレタン樹脂；エポキシ樹脂；セルロース誘導体；ポリ酢酸ビニル樹脂；ポリビニルブチラール樹脂等のコーティングを施す方法。

け 金属蒸着の前又は後に、ポリプロピレンの融点前後の温度で短時間熱処理する方法。

け 金属蒸着前にエポキシ樹脂等の下塗りをおこない、蒸着後、ブチラール樹脂等の上塗りをおこなう方法。

これ等の方法は、製造コストが高くなる欠点あるいは、ポリプロピレン成形物表面に対する蒸着金属の接着力が不十分であるなどの欠点がある。

本発明の目的は、安価かつ容易に、ポリプロピレン成形物の表面に接着力の大きな金属蒸着

をおこなった金属蒸着ポリプロピレン成形物の製造法を提供するにある。

本発明は上記の目的を達成するものであって、マレイン酸単位濃度が0.01～1重量%の配合比となるように、マレイン化率0.1～10%の結晶性マレイン化ポリプロピレン1～40重量部と結晶性ポリプロピレン99～60重量部とを主成分として配合し、成形したポリプロピレン成形物の表面に、真空下に金属を蒸着させることを特徴とする方法である。

本発明において用いられる結晶化ポリプロピレンは、立体特異性触媒によつてプロピレンを重合させることによつて得られるところの主として結晶性部分よりなるものである。必要に応じて、エチレン、ブテン-1等の他の α -オレフィンと共重合せしめてもよい。

本発明において用いるマレイン化率0.1～10%の結晶性マレイン化ポリプロピレンは、結晶性ポリプロピレンに無水マレイン酸をグラフト重合することによつて得られる。該グラフト重合方法は、グラフト開始の種によつて分類するならば下記の方法がある。

(i) イオン化性放射線、紫外線等の照射による方法。

(ii) ラジカル開始剤を使用する方法。

(iii) 酸素、オゾン、熱等の作用で過酸化する方法。

(iv) 湯液槽中、熱と剪断力とを利用する方法。

これらのグラフト重合は、溶液状態、スラリー状態、熔融状態のいずれの方法によつておこ

なつてもよい。

本発明において用いられる結晶性マレイン化ポリプロピレンは、上記のいずれの方法によつて製造したものであつてもよく、マレイン化率すなわち、無水マレイン酸付加したポリプロピレン中のマレイン酸単位の割合(重量%)は、0.1%以上、好ましくは、0.5%以上でなければならない。マレイン化率の上限は、効果上制限するものではないが、グラフト重合上より制約を受けて、10%以下となる。他の一般の不飽和モノマーと比較した場合、無水マレイン酸はポリプロピレンに対して付加反応を起し難い。

ポリプロピレン成形部の表面に対する蒸着金属の蒸着性が実用上効果的であるためには、結晶性マレイン化ポリプロピレンと結晶性プロピレンとの混合物中に占めるマレイン酸単位(ii)は少なくとも1/10000以上必要であり、マレイン化率10%の結晶性マレイン化ポリプロピレンを用いた場合、少なくとも0.1重量%以上が必要である。一方、結晶性マレイン化ポリプロピ

レンは、結晶性ポリエチレンに比較して分子量が小であり、40重量%以上加えると押出、射出あるいは圧縮等の成形性を阻害するばかりでなく、得られる製品の強度を低下させる欠点がある。

したがって、マレイン酸単位濃度が0.01~1重量%の配合比となるように、マレイン化率0.1~1.0%の結晶性マレイン化ポリプロピレン1~40重量部と結晶性ポリプロピレン99~60重量部との配合割合であることが望ましく、特に、マレイン化ポリプロピレンは、5~20重量部(全量に対し)を配合することが好ましい。

結晶性ポリプロピレンとマレイン化ポリプロピレンの他、所望に応じて、少量の各種重合体を配合しても良い。また、所望に応じて、安定剤、補強剤、滑剤、帯電防止剤、ブロッカング防止剤、増量剤等を配合することができる。

これらの配合組成物は加熱熔融して、フィルム状、板状、其の他所望の形状に成形する。フ

本発明によれば、真空蒸着する以前に、成形物の表面に特別の処理をおこなうことなく真空蒸着をおこなっても、蒸着金属膜を成形物表面に強固に接着することができる。

なお、実施例記載の方法によって測定した衝撃強度が 10 kg-cm/cm^2 以上であることが成形物として望まれる。又、割離強度が 60 kg/cm^2 以上であることが望まれる。

フィルム状に成形する場合、一軸延伸、二軸延伸又は無延伸のいずれの成形方法をとっても良い。又、繊維状に成形しても良い。

真空蒸着する金属としては、アルミニウム、銅、銀、金、ニッケル、亜鉛、錫、クロム等を用いることができる。アルミニウムは、廉価かつ高い反射率、不錆性であるので特に有利である。

真空蒸着の方法は、公知のいずれの方法を用いることもできる。一般に、真空蒸着装置内に被蒸着体を置き、オイルポンプおよび拡散ポンプを併用して装置内の気圧を 10^{-4} mmHg 以下；好ましくは 10^{-5} mmHg 程度に減圧し、アルミニウム等の所望の金属を入れた容器又は、所望の金属を付着させたタングステン、モリブデン等のフィラメント(熱源)を加熱して、比較的低い温度で該金属を溶解蒸発させ、蒸発粒子をマレイン化ポリプロピレンを配合した結晶性ポリプロピレン成形物の表面に蒸着させる。この蒸着金属の厚みは数 μ 以下である。

以下、本発明をさらに説明するために実施例を示すが、本発明は実施例に限定されるものではない。

<実施例1A>

マレイン化ポリプロピレンの製造法

らせん型のダブルリボンを有する攪拌器と外部に加熱及び冷却のための水蒸気及び水を通すためのジャケットを有する内容積8ℓのステンレス鋼製のオートクレーブの内部を窒素ガスで完全に置換し、結晶性ポリプロピレン粉末(三菱油化株式会社製)(メルティンデックス12；タイラー標準篩200メッシュ篩通過分)1kg、無水マレイン酸50g、過酸化ベンゾイル50g、アセトン50ccを投入した。該内容物を攪拌しつつ加温から加熱し、内部温度 150°C に2時間保ち、ポリプロピレンのマレイン化反応をおこなった。

次いで、室温まで冷却してから反応生成物を1回当り1ℓのアセトンで計5回洗滌し、その都度、吸引し、最後に、 -760 mmHg 、

70°Cで6時間乾燥した。この結果、原料ポリプロピレン粉末と実質的に同等の粒度の炭灰色の改質ポリプロピレン粉末が得られた。この物質の赤外線吸収スペクトルを調べたところ、 1785 cm^{-1} 及び 1860 cm^{-1} に酸無水物に起因する特性吸収が認められた。定量の結果、無水マレイン酸の付加率は、改質ポリプロピレン当り1.6重量%であった。

<実施例1B>

成形物の成形

実施例1Aで得られた無水マレイン酸付加率1.6重量%の改質ポリプロピレン3重量部と未改質の結晶性ポリプロピレン粉末(三菱油化株式会社製)(メルトインデックス105)99重量部及び、安定剤として35-ジターシャリーブチルパラクレゾール0.1重量部を混合し、口径40mmの造粒機を用いて、220°Cで熔融押出しをおこない粒状組成物を得た。

この組成物を230°Cでプレス成形して、 $10\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ のシートを得た。

した。

接着試験は、幅1mmで、2mm/分の引張速度で180°剝離をおこない、この時の接着膜をポリプロピレンシートから剝離するに要する力を測定し、85g/mmの値を得た。

なお、比較のためにマレイン化ポリプロピレンを使用しないでおこなった同様の試験では、剝離強度は、5g/mm以下であった。

<実施例2>

実施例1Aで得た無水マレイン酸付加率1.6重量%の改質ポリプロピレン3部をアミノプロピルトリメトキシシランで表面処理されたチョップドストランド型ガラス繊維(旭フーパー グラス社製L.B885)30部と混合し、次で、未改質結晶性ポリプロピレン粉末(メルトインデックス105、タイラー標準篩で20メッシュ篩通過の割合が72重量%)67重量部を混合し、口径40mmの造粒機を用いて220°Cで熔融押出して粒状組成物を得た。この組成物を230°Cでプレス成形して $10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$

<実施例1C>

真空蒸着

実施例1Bで得られたシートを真空タンク内に吊し、ロータリーポンプ及びオイル拡散ポンプの使用により 10^{-5} mmHg まで脱気した。

タンク内に予め設けたアルミニウム箔を入れた容器内を、タングステンフィラメントに通電することによって加熱してアルミニウム箔を熔融蒸発させ、シート表面に蒸着させた。

金属蒸着膜の付着力の測定は、特公昭37-15478号の方法に準拠しておこなった。すなわち、蒸着膜をポリ塩化ビニルシートと貼合せ、これを剝離すると金属蒸着膜がポリ塩化ビニルシート側に移行し易いので、その時に要する力を測定して算出した。

すなわち、金属蒸着面に酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体接着剤(小西機助商店製 ボンドK100)を厚さ0.1mmに塗布後、60°Cで1分間乾燥し、ポリ塩化ビニルシートを重ねて、100°Cのプレスロールの間を通し圧着

$\times 0.1\text{ mm}$ のガラス繊維強化ポリプロピレン製シートを得た。

このシートを用いて、実施例1Bと同様の装置、方法によってアルミニウムの蒸着をおこない、蒸着膜の剝離強度を測定し、90g/mmの値を得た。なお、比較のためにマレイン化ポリプロピレンをおこなった同様の試験によれば剝離強度は、5g/mm以下であった。

<実施例3>

実施例1Aで得た無水マレイン酸付加率1.6重量%の改質ポリプロピレン3重量部、未改質結晶性ポリプロピレン粉末(メルトインデックス12)94.5重量部、及び35-ジターシャリーブチルパラクレゾール0.2重量部をスーパーミキサーで3分間混合後、口径40mmの造粒機を用いて230°Cで熔融押出して粒状組成物を得た。

次いで、口径115mmの二軸延伸フィルム成形機(三菱重工製)を用いて、下記の成形条件で厚さ30μmの二軸延伸フィルムを成形した。

ダイ ストレート マニホールドタイプ

スクリー 回転数 30 rpm

養生温度 270 °c

冷却ロール 20 °c

シート厚み 1.0 mm

縦延伸: シートを155 °c の熱ロールの
速度により500%急激に延伸

横延伸: 160 °c のテンター中で600%
横延伸し、155 °c で5秒間熱処理した。

この二軸延伸フィルムの一部を切り取り、実施
例1Bと同様の装置、方法によって、アルミニ
ウムの蒸着をおこない、蒸着膜の剝離強度を測
定した結果、120 g/cm^2 であった。

なお、比較のために、マレイン化ポリプロピ
レンを用いなくて同様の実験をおこなった結果、
剝離強度は5 g/cm^2 であった。

<実施例4>

マレイン酸単位濃度下限の場合

実施例1Aで得た無水マレイン酸付加率1.6
%の改質ポリプロピレンを1重量部、未改質ポ

6.5重量部を用いた以外は、実施例1Bと同じ
方法により、アルミニウム蒸着テスト及び衝撃
強度の測定をおこなった。この結果、剝離強度
140 g/cm^2 、衝撃強度120 g/cm^2 であった。

<参考例>

マレイン化ポリプロピレン割合の上限以上の 場合

実施例1Aで得た無水マレイン酸付加率1.6
%の改質ポリプロピレン50重量部、未改質ポ
リプロピレン粉末(メルトインデックス1.2)
50重量部を用いた以外は実施例1Bと同様の
方法により、アルミニウム蒸着テスト及び衝撃
強度の測定をおこなった。この結果、剝離強度
145 g/cm^2 、衝撃強度7.5 g/cm^2 であった。
(衝撃強度の測定はJIS 1330-64に準ずる)

代理人 弁理士

谷 山 祥 三 (ほか1名)

特開 昭50-61469 (5)

リプロピレン粉末99重量部を用いた以外は、
実施例1Bと同様の方法によりアルミニウム蒸
着テスト及び衝撃強度の測定をおこなった。こ
の結果は剝離強度70 g/cm^2 、衝撃強度150
 g/cm^2 であった。

<参考例>

マレイン酸単位濃度下限以下の場合

実施例1Aで得た無水マレイン酸付加率1.6
%の改質ポリプロピレン0.5重量部、未改質ポ
リプロピレン粉末(メルトインデックス1.2)
99.5重量部を用いた以外は、実施例1Bと同
様の方法によりアルミニウム蒸着テスト及び衝
撃強度の測定をおこなった。この結果は、剝離
強度45 g/cm^2 、衝撃強度15.8 g/cm^2 であっ
た。

<実施例5>

マレイン化ポリプロピレン割合の上限の場合

実施例1Aで得た無水マレイン酸付加率1.6
%の改質ポリプロピレン55重量部、未改質ポ
リプロピレン粉末(メルトインデックス1.2)

6. 前記以外の発明者および代理人

(1) 発 明 者

下記2名住所 三重県四日市市東郷町1番地
三菱油化株式会社 樹脂研究所内

氏 名 井 上 敏 之

氏 名 緒 崎 啓 司

(2) 代 理 人

住 所 東京都中央区日本橋茅町1丁目3番地
共同ビル 電話(869)2337

氏 名 (7277) 弁理士 山 本 量 三

昭 55 12 15

特許法第17条の2による補正の掲載
昭和48年特許願第111210号(特開昭
50-61469号 昭和50年5月27日
発行公開特許公報50-615号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

Int. Cl ⁸	特許 記号	庁内整理番号
C23C 13/02		7141 4K
C08L 23/12		7133 4J
//C08L 23/12		
23/14)		7133 4J

手続補正書(自発)

昭和55年10月1日

特許庁長官 島田幸樹 殿

1. 事件の表示

昭和48年特許願第111210号

2. 発明の名称 金属蒸着ポリプロピレン成形物の製造方法

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名(名称) (608) 三菱油化株式会社
代表者 黒川 久

4. 代理人 宇103

住 所 東京都中央区日本橋人形町1丁目5番6号
電 話 (449)2557
氏 名 (4550)弁護士 谷山祥三(ほか1名)

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書の発明の範囲を明記の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり

(内 容)

発明の詳細な説明の欄をつぎのように補正する。

- (1) 明細書第5頁下から4行目の「ラジカル開始剤」を「ラジカル発生剤」に訂正。
- (2) 同第6頁下から4行目～下から5行目の「結晶性プロピレン」を「結晶性ポリプロピレン」に訂正。
- (3) 同頁下から4行目の「1/10000」を「重量比1/10000」と訂正。
- (4) 同第7頁1行目の「ポリエチレン」を「ポリプロピレン」に訂正。
- (5) 同第80頁最下行の「-760mmHg」を削除。
- (6) 同第11頁1行目の「6時間乾燥」を「6時間減圧乾燥」に訂正。
- (7) 同第12頁7行目の「タンダステンフィラメント」を「タンダステンフィラメント」に訂正。
- (8) 同第13頁11行目の「3部」を「8重量部」に訂正。
- (9) 同第14頁1行目の「30部」を「30重量部」に訂正。

- 04 同第14頁7行目の「プロピレンをまこなつた」を「プロピレンを用いなくてまこなつた」に訂正。
- 04 同第15頁下から2行目の「16」を「16重量」に訂正。
- 04 同第16頁7行目の「以下」を「未満」に訂正。
- 04 同第8頁1行目の「16」を「16重量」に訂正。
- 04 同頁下から4行目の「上限」を「上限付近」に訂正。
- 04 同頁下から5行目の「16」を「16重量」に訂正。
- 04 同第17頁6行目の「以上」を「超過」に訂正。
- 04 同第8頁1行目の「16」を「16重量」に訂正。

以 上